谓"耗散结构"就是与此直接相关的，也是我们这次讨论会的中心议题之一。从流体力学中的Bernard 的问题到各种化学振荡反应，凡是可以形成"耗散结构"[12-20]的体系中都无一例外地存在着不可逆环流运动，当然细致平衡式的运动也同时并存。看来对这问题进行认真探讨的时机已经成熟。

从耗散结构的观点来看生物进化有下列一些特点：

用耗散结构来说明生物物种的存在，就可以从结构本身的稳定性来理解，不一定要把它的存在与其它物种的消亡在逻辑上联系起来，因此可以避免自然选择理论所遭遇的那些困难。

生物进化从这样的角度也可看做是由于对称性的破坏，一种稳定结构形式向另外一种稳定结构的跃迁过程，当然这样的过程是个突变过程，很少中间过渡的状态。

耗散结构的形式可以是多种多样的，主要取决于内部参量的特性，外界的作用只不过是条件而已。因此在说明生物物种的多样性时也不会遇到自然选择的理论困难。

由此种种，我们可以看到从非平衡态统计热力学的角度来研究生物进化问题，更可以接近事物的本质。这将是一个大有作为的领域。

参 考 文 献

[1] Dobzhansky, T. et al.: Evolution, 1977.
[2] Waddington, C. H.: Does Evolution Depend on Random Search? in Towards Theoretical Biology, Ed, by C. H. Waddington.
[3] Eigen, M.: *Naturwiss.*, **58**, 465, 1971.
[4] Darwin, C.: The Letter to Asa Gray, 22, May, 1860.
[5] O. Costa de Beauregard: Logic, Methodology and Philosophy in Science, 313, 1967.
[6] Gal-Or, B.: *Science*, **176**, 4040, 1972.
[7] Ehrenberg, W.: *Scientific American*, **217**, 5, 1967.
[8] Landsberg, P. T.: *Pure and Appl. Chem.*, **22**, 4, p. 543, 1970.
[9] Coleman, B. D. and Truesdell, C.: *J. Chem. Phys.*, **33**, 28, 1960.
[10] Lavenda, B. H.: Thermodynamics of Irreversible Processes, 1978.
[11] 徐京华、江乃雄：《生物化学与生物物理学报》，1965年第5期第378页。
[12] Lotka, A. J.: *J. Phys. Chem.*, **14**, 271, 1910.
[13] Turing, A. M.: Philos. Trans. Roy. Soc. (London), Ser, B., **237**, 37, 1952.
[14] Prigogine, I. P. and Lefever, R.: *J. Chem. Phys.*, **48**, 795, 1968.
[15] Edelstein, B.: *J. Theor. Biol.*, **29**, 57, 1970.
[16] Vidal, C.. C. R. Acad. Sci. Paris. C., **274**, 1713, 1972.
[17] Noyes, R. M. and Field, R. J.: *J. Chem. Phys.*, **60**, 1877, 1974, *ibid*, **63**, 2289 1975.
[18] Honusse, P.: Proceed. of 25th Intern. Meeting of the Soc. de Chim. Physique., 1975.
[19] Boissonale.: *J. Chim. Phys.*, **540**, 5, 1976.
[20] 丁达夫：见本期讨论会报告1978。

[本文于1979年4月9日收到]

变构现象中的类似相变重整化群研究

王 宝 翰

（中国科学院生物物理研究所）

一、引 言

所谓变构现象，是指寡聚蛋白（例如变构酶）这样的大分子与配位体（例如底物）这样的小分子结合中表现的协同现象，是分子生物物理中研究得很活跃的课题。如果令 θ_s 表示酶蛋白分子的亚基结合底物分子的百分数，θ_c 表示酶蛋白分子亚基的某种构象呈现的百分数，则在热平衡条件下，实验观测到在不同配位体浓度 s 下，θ_s 或 θ_c 与 s 的关系皆呈S-型曲线，如图1。

S-型曲线表现了系统的宏观景像在某个配

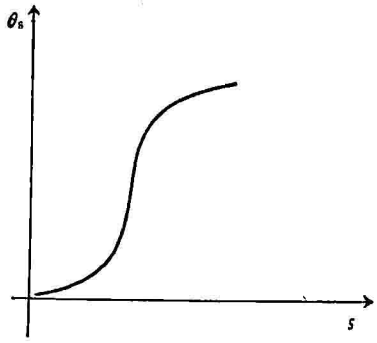

图 1

体浓度值附近剧烈地改变，我们把此现象视为酶蛋白分子内有序程度的改变，似乎可认为：结合(或未结合)配位体的亚基是无序(或有序)态。有序无序态是二种状态相对而言。蛋白质亚基的构象，一种构象为有序时，另一种就为无序，这样，S-型曲线的有序-无序转变就类似于相变，即在某个临界值 S_C（类似于临界温度 T_C），系统有序程度剧烈改变。初步研究表明确是这样。

变构现象类似相变的确证，关键在于建立一个能较好反映寡聚蛋白结合底物过程的统计力学模型，然后在热力学极限条件下证明模型有相变，据我们所知，目前还无人从统计物理基础证明这个问题。虽然 Huang[1] 曾用热力学唯象的相变理论研究过血红蛋白结合氧分子。我们用[2]内建立的统计力学模型，运用近代重整化群理论证明，在 Mwc 模型[5]的条件下，存在一阶相变，为一维系统存在相变提供了一个实例，也附带说明了变构现象的相变类似性。

重整化群（Renormalized Group，以下简称 RG）理论已在研究二阶相变及临界现象方面取得巨大成功，能说明相变的存在及精确计算临界指数，但用 RG 研究一阶相变的文章很少，已有的多是二维系统的一阶相变，以至有人认为“直到现在还没有由 RG 理论看透离散系统或是连续对称系统的第一阶相变”。因此用 RG 方法研究一阶相变是很有意义的，值得指出的是尚未见有一维系统一阶相变用 RG 理论研究的例子。

本文是用 RG 理论研究变构现象及一维系统一阶相变的一个初步简报，在理论生物物理讨论班上提供讨论，文章细节内容待另文发表。

二、关于重整化群理论

RG 理论是 Wilson[3] 提出的，是处理物理学中某些困难问题的方法，这些困难问题本质上具有大自由度。例如晶体或液体的宏观量涉及 10^{23} 个电子还多，每个电子的座标是一个自由度，而多数理论是当只有一个独立变量即一个自由度时处理得顺利，要解 10^{23} 个电子波函数的薛定谔方程没有极端的简化降低自由度是没有希望的。

研究表明，在相变发生的临界点附近，关连长度很大（在临界点关连长度无限），在关连长度大小的区域内，有很多很多的自由度，RG 的目的是简化解决关连长度内很多的自由度，基本思想类似于流体动力学。流体动力学内引入密度 $\rho(x)$ 表示起始微观自由度上的平均，全部微观起伏于流体动力学方程内消去，$\rho(x)$ 认为只表现宏观起伏，这里起始的微观自由度被较少的等效自由度所代替。

如给定大自由度系统的初始哈密顿为 $\mathscr{H}$，对 i 实行一个非线性变换 R，得到新的哈密顿 $\mathscr{H}'$，形式上记为

$$\mathscr{H} \to \mathscr{H} = R[\mathscr{H}] \qquad (1)$$

在 R 作用下 (a) 系统的自由度从 N 减少到

$$N' = N/b^d \qquad (2)$$

此处 d 是空间维数，$b > 1$。(b) 空间向量被因子 b 按照 $X \to X' = X/b$，动量按 $q \to q' = bq$ 再标度，以为了自由度空间密度守恒，(c) 重整化的自旋向量 $\bar{S}_X$ 重新标度为 $\bar{S}_X \to \bar{S}'_{X'} = S_X/C$，以为了自旋起伏大小守恒。结果重整化的哈密顿 $\mathscr{H}$ 由

$$\exp\mathscr{H}' = T_r'_{N-N'}[\exp\mathscr{H}] \qquad (3)$$

给定，R 要满足的根本条件是配分函数必须守恒，即

$$Z_{N'}[\mathscr{H}'] = Z_N[\mathscr{H}] \qquad (4)$$

以上说明 $\mathscr{H}' = R[\mathscr{H}]$ 是等效的哈密顿，称

所有的R变换集合$\{R\}$为重整化群（是个半群）。

定义变换R后，理论步骤为反复叠代使用R：$\mathscr{H}'=R[\mathscr{H}]$，$\mathscr{H}''=R[\mathscr{H}']\cdots$结果$\mathscr{H}$有不动点$\mathscr{H}^*$，满足

$$R[\mathscr{H}^*]=\mathscr{H}^* \tag{5}$$

然后非线性变换R关于$\mathscr{H}^*$线性化，产生

$$\mathscr{H}'=\mathscr{H}^*+hLQ+O(h^2) \tag{6}$$

其中L是在哈密顿上的线性算符，临界行为可通过L的本征值来研究。

系统的自由能f，在RG变换下，按

$$f[\mathscr{H}]=b^{-d}f[\mathscr{H}'] \tag{7}$$

变换（精确计算f时，要考虑一附加常数），而关连函数G按

$$G(X,\mathscr{H})=c^2G[X/b,\mathscr{H}'] \tag{8}$$

变换，通过它们可导致描述临界现象的标度性质。

以上只是把RG理论的思想与步骤极扼要而不全的叙述一下，细节是很繁复的，一个详尽的介绍可参见[3]。Wilson的RG理论导源于Kadanoff的把自旋分块降低自由度求等效哈密顿的思想稍后Niemeyer与Van Leeuween[4]用Wilson的思想，发展所谓实空间RG理论，得到很符合精确计算的结果，应用亦很广。我们以下采用的大抵是实空间RG的方法。

三、RG变换、循环关系与不动点

由[2]可知，寡聚蛋白可近似认为由一些全同的亚基（“粒子”）构成的多“粒子”体系，每个“粒子”的特性由一对变量(σ,μ)描述，其中$\sigma=\pm1$表示亚基所能具有的二种构象，$\mu=\pm1$分别表示亚基结合配位体与否，系统的哈密顿可写为

$$\mathscr{H}_{2N}=-\sum_{i=1}^{2N}h(\sigma_i,\mu_i)-\sum_i H(\sigma_i\sigma_{i+1},\mu_i\mu_{i+1}) \tag{9}$$

$h(\sigma_i,\mu_i)$表示第i个亚基自身的能量，$H(\sigma_i\sigma_{i+1},\mu_i\mu_{i+1})$为第$i$与第$i+1$个亚基间的相互作用能。

对$\mathscr{H}_{2N}$作RG变换

$$\exp[-\mathscr{H}'_N(\alpha,\beta)]=\sum_{\{\sigma\}}\sum_{\{\mu\}}T\{\alpha,\beta;\sigma,\mu\}\times\exp[-\mathscr{H}_{2N}(\sigma,\mu)] \tag{10}$$

其中

$$T\{\alpha,\beta;\sigma,\mu\}=\prod_{j=0}^{N-1}\frac{1}{2}(1+\alpha_i\sigma_{2j+1})\times\frac{1}{2}(1+\beta_j\mu_{2j+1}) \tag{11}$$

这里$\alpha_j=\pm1$，$\beta_j=\pm1$是代替σ，μ的新标记，这时新的等效哈密顿为

$$\mathscr{H}'_N(\alpha,\beta)=R[\mathscr{H}_{2N}]=-\sum_{i=1}^{N}h'(\alpha_i,\beta_i)-\sum_i H'(\alpha_i\alpha_{i+1},\beta_i\beta_{i+1}) \tag{12}$$

$\mathscr{H}_N$与$\mathscr{H}_{2N}$有同样的对称性。

因为$e^{-\mathscr{H}_{2N}}$可表示为某个矩阵$\mathbf{A}$的矩阵元$A(\sigma_i\sigma_{i+1},\mu_j\mu_{j+1})=\exp(h(\sigma_i\mu_i)+H(\sigma_i\sigma_{i+1},\mu_i\mu_{i+1}))$的乘积[2]，而由(12)，$e^{-\mathscr{H}'_N}$亦可表为矩阵$\mathbf{A}$的矩阵元$A'(\alpha_i\alpha_{i+1},\beta_i\beta_{i+1})$的乘积，在RG变换下，此二矩阵按

$$\mathbf{A}[\mathscr{H}'_N]e^{-2g}=\mathbf{A}^2[\mathscr{H}_{2H}] \tag{13}$$

变换，g是依赖于$\mathscr{H}_{2N}$的因子。用简化记法$K_{iK}=H(\sigma_i\sigma_{i+1},\mu_i\mu_{i+1})$，$K_{iK}$在矩阵$\mathbf{A}$内位置及$\mathbf{A}$的形式由文献[2]知为

$$\mathbf{A}[\mathscr{H}_{2N}]=\begin{Bmatrix} e^{h_1+K_{11}} & e^{h_1+K_{12}} & e^{h_1+K_{13}} & e^{h_1+K_{14}} \\ e^{h_2+K_{21}} & e^{h_2+K_{22}} & e^{h_2+K_{23}} & e^{h_2+K_{24}} \\ e^{h_3+K_{31}} & e^{h_3+K_{32}} & e^{h_3+K_{33}} & e^{h_3+K_{34}} \\ e^{h_4+K_{41}} & e^{h_4+K_{42}} & e^{h_4+K_{43}} & e^{h_4+K_{44}} \end{Bmatrix} \tag{14}$$

对Monod等人提出的Mwc模型[5]，要求存在：

(a) 无三级构象相互作用

$$K_{11}=K_{12}=K_{21}=K_{22}=K_{33}=K_{34}=K_{43}=K_{44}=0 \tag{15}$$

(b) 四级构象约束

$$K_{13}=K_{14}=K_{23}=K_{24}=K_{31}=K_{32}=K_{41}=K_{42}=-\infty \tag{16}$$

因物理上等效$\mathscr{H}'_N$代表的系统仍要保持原来性质，这个性质对Mwc模型来说必须满足(15)与(16)，故要求$\mathbf{A}'[\mathscr{H}'_N]$的元素$K'_{ij}$

也满足 (15) 与 (16)，又如把 RG 变换后的能量刻度选为满足 $\sum_{m=1}^{4} h_m^* = 0$，则由 (13)，可得 RG 变换的循环关系

$$h_i' = h_i + \frac{1}{2}\ln\frac{e^{h_1}+e^{h_2}}{e^{h_3}+e^{h_4}} - \frac{1}{4}\sum_{m=1}^{4} h_m,\ i=1,2 \qquad (17)$$

$$h_j' = h_i + \frac{1}{2}\ln\frac{e^{h_3}+e^{h_4}}{e^{h_1}+e^{h_2}} - \frac{1}{4}\sum_{m=1}^{4} h_m,\ j=3,4$$

$$2g = -\frac{1}{4}\ln[(e^{h_1}+e^{h_2})^2(e^{h_3}+e^{h_4})^2 e^{h_1+h_2+h_3+h_4}]$$

由 (17)，在不动点 $h^* = (h_1^*, h_2^*, h_3^*, h_4^*)$ 有

$$h_i^* = h_i^* + \frac{1}{2}\ln\frac{e^{h_1^*}+e^{h_2^*}}{e^{h_3^*}+e^{h_4^*}} - \frac{1}{4}\sum_{m=1}^{4} h_m^*,\ i=1,2$$

$$h_j^* = h_j^* + \frac{1}{2}\ln\frac{e^{h_3^*}+e^{h_4^*}}{e^{h_1^*}+e^{h_2^*}} - \frac{1}{4}\sum_{m=1}^{4} h_m^*,\ j=1,2 \qquad (18)$$

(18) 的 4 个方程实际只二个相互独立，由之有

$$\ln\frac{e^{h_1^*}+e^{h_2^*}}{e^{h_3^*}+e^{h_4^*}} = \ln\frac{e^{h_3^*}+e^{h_4^*}}{e^{h_1^*}+e^{h_2^*}} \qquad (19)$$

这意味着

(i) $e^{h_1^*}+e^{h_2^*} = e^{h_3^*}+e^{h_4^*}$,

(ii) $\sum_{m=1}^{4} h_m^* = 0$

于是不动点 h^* 为 4 维参量空间 $U=\{h_1, h_2, h_3, h_4\}$ 中满足条件 (i) 与 (ii) 的点，在 U 的三维子空间内是一曲面。

现考查 R 关于 h^* 的线性变换 R^L，由循环关系 (17) 式，有

$$h_i' - h_i^* = \sum_j \left(\frac{\partial h_i'}{\partial h_j}\right)_{h^*}(h_j - h_j^*),\quad i,j=1,2,3,4 \qquad (20)$$

令

$$M_{ij} = \left(\frac{\partial h_i'}{\partial h_j}\right)_{h^*} \qquad (21)$$

为矩阵 M 的矩阵元，M 就是 R^L 的矩阵表示，由 (17) 很易计算出 M，利用不动点的公式 (i) 及行列式的性质，可以求出 M 的本征值分别为

$$\lambda_1=1,\ \lambda_2=1,\ \lambda_3=1,\ \lambda_4=2 \qquad (22)$$

由此可见在不动点附近，R^L 的本征值有一个 $\lambda_4>1$，由 RG 理论知系统存在相变，这与二阶相变的 RG 研究结果一般有二个大于 1 的本征值而不同，此外有三个边缘 (Marginal) 本征值 1 也是很令人注目的。

四、自由能的 RG 解及一阶相变

令 $f(h)$ 与 $f(h')$ 分别是亚基的“位置自旋”的自由能密度与“胞自旋”的自由能密度。它们满足标度关系

$$f(h) = g + 2^{-1}f(h') \qquad (23)$$

如果取 $\lim_{h\to\infty} f(h^{(h)}) = f(h^*)$ 为有限，这里极限理解为连续施行 RG 变换的过程，对 (23) 反复应用 (23)，有

$$f(h) = \sum_{m=0}^{\infty} g(h^{(m)})/2^m \qquad (24)$$

$g(h^{(m)})$ 由 (17) 式知为

$$g(h^{(m)}) = -\frac{1}{8}\ln[(e^{h_1^{(m)}}+e^{h_2^{(m)}})(e^{h_3^{(m)}}+e^{h_4^{(m)}})^2 e^{h_1^{(m)}+h_2^{(m)}+h_3^{(m)}+h_4^{(m)}}] \qquad (25)$$

在 RG 理论内，一般假定 $g(h^{(m)})$ 是 $h^{(m)}$ 的正则函数，故可以证明

$$f(h^*) = \sum_{m=0}^{\infty} g(h^*)/2^m = 2g(h^*) \qquad (26)$$

利用 (25) 求出 $g(h^*)$ 的值及不动点的条件 (i) → (ii)，$f(h^*)$ 可写为

$$f(h^*) = \begin{cases} -\ln(e^{h_1^*}+e^{h_2^*}) = f_1^{(0)} \\ -\ln(e^{h_3^*}+e^{h_4^*}) = f_2^{(0)} \end{cases} \qquad (27)$$

这说明在不动点，$f(h^*)$ 有相等的二种表达形式，这是很重要的结论。因为知道在临界点的自由能函数表达形式，也就可以证明在临界点附近的 $f(h)$ 亦能取二种形式 (不相等)。实际

上，(27) 式可视为在集合 $E=\left\{h^*:h^*\in U,\ e^{h_1^*}+e^{h_2^*}=e^{h_3^*}+e^{h_4^*},\ \sum_i h_1^*=0\right\}$ $CU=\{h_1,h_2,h_3,h_4\}$ 内定义的二个连续函数 $f_1^{(0)}$, $f_2^{(0)}$，集 E 是非空闭集(例如取 $h_1^*=X$, $h_2^*=-X$, $h_3^*=Y$, $h_4^*=-Y$, X, Y 为任意实数，取充分大的 $X=X_0$, $Y=Y_0$，所有满足 $|X|\leqslant X_0$, $|Y|\leqslant Y_0$ 的 X, Y 使 $\{X,-X,Y,-Y\}$ 为闭集)，又显然可在U内定义距离，于是可利用实函数数学理论中的 Tietze 定理[6]，把 $f_1^{(0)}$ 与 $f_2^{(0)}$ 分别扩张到U中，即U内有连续函数 f_1 与 f_2，且在 E 内 $f_1=f_1^{(0)}$, $f_2=f_2^{(0)}$，显然函数

$$f_1=-\ln(e^{h_1}+e^{h_2}),\quad f_2=-\ln(e^{h_3}+e^{h_4}) \tag{28}$$

是满足 Tietze 定理的函数，说明在临界点附近 $f(h)$ 亦取二种形式，在 $T>T_C$ 或 $T\leqslant T_C$，$f(h)$ 只能取二种形式之任一种，故如对一定的 T，系统的 $h_i=\frac{\varepsilon_i}{KT}$ $(i=1,2,3,4)$ 已确定，即 ε_i 已固定而使

$$f(h)=\begin{cases}-\ln(e^{h_1}+e^{h_2})=f_1, & T>T_C\text{ 时}\\ -\ln(e^{h_3}+e^{h_4})=f_2, & T\leqslant T_C\text{ 时}\end{cases} \tag{29}$$

总满足，这总是可能的，只要 h_i 中有正与负的值即可 (当然 $T>T_C$ 时 $f=f_2$, $T\leqslant T_C$ 时 $f=f_1$ 亦可。这不影响以下分析)。于是由 (29)，有

$$T>T_C\text{ 时},\ \left.\frac{\partial f(h)}{\partial h_i}\right|_{h^*}=\begin{cases}-e^{h_1^*}/(e^{h_1^*}+e^{h_2^*}), & i=1\\ -e^{h_2^*}/(e^{h_1^*}+e^{h_2^*}), & i=2\\ 0, & i=3,4\end{cases} \tag{30}$$

$$T\leqslant T_C\text{ 时},\ \left.\frac{\partial f(h)}{\partial h_i}\right|_{h^*}=\begin{cases}0, & i=1,2\\ -e^{h_3^*}/(e^{h_3^*}+e^{h_4^*}), & i=3\\ -e^{h_4^*}/(e^{h_3^*}+e^{h_4^*}), & i=4\end{cases} \tag{31}$$

比较 (30) 与 (31) 式，说明自由能 $f(h)$ 在 h^* (或 $T=T_C$) 的一阶偏导数半连续，从而证明相变是一阶相变。也说明 Huang[1] 表明血红蛋白结合氧分子时受到一阶相变是有其一维统计基础的。

五、S-型曲线的类似相变

因为

$$\langle\mu_e\rangle=Z_{2N}^{-1}\sum_{\sigma_\theta=\pm1}\sum_{\mu_\theta=\pm1}\mu_e\boldsymbol{A}^{2N}(\sigma_e\sigma_e,\ \mu_e\mu_e)$$

$$=(\lambda_2^{2N}+\lambda_4^{2N})^{-1}\left[\lambda_2^{2N}\left(\frac{e^{h_1}-e^{h_2}}{e^{h_1}+e^{h_2}}\right)+\lambda_4^{2N}\left(\frac{e^{h_3}-e^{h_4}}{e^{h_3}+e^{h_4}}\right)\right] \tag{32}$$

$$\langle\sigma_e\rangle=(\lambda_2^{2N}+\lambda_4^{2N})^{-1}[\lambda_2^{2N}\cdot1+\lambda_4^{2N}(-1)] \tag{33}$$

这里 $\lambda_1=\lambda_3=0$, $\lambda_2=e^{h_1}+e^{h_2}$, $\lambda_4=e^{h_3}+e^{h_4}$，它们分别是满足条件 (15) 与 (16) 的矩阵 $\boldsymbol{A}[\mathscr{H}_{2N}]$ 的特征根，故在热力学极限下($N\to\infty$)，(32)，(33) 分别为

$$\langle\mu_e\rangle=\begin{cases}(e^{h_1}-e^{h_2})/(e^{h_1}+e^{h_2}), & T>T_C\\ (e^{h_3}-e^{h_4})/(e^{h_3}+e^{h_4}), & T\leqslant T_C\end{cases} \tag{34}$$

$$\langle\sigma_e\rangle=\begin{cases}1, & T>T_C\\ -1, & T\leqslant T_C\end{cases} \tag{35}$$

在热力学极限下，蛋白质亚基结合配位体的百分数 $\theta_S=\lim_{N\to\infty}\frac{1}{\partial N}\left\langle\sum_{e=1}^{2N}\frac{1}{2}(1+\mu_e)\right\rangle=\frac{1}{2}(1+\langle\mu_e\rangle)$ 同样有 $\theta_C=\frac{1}{2}(1+\langle\sigma_e\rangle)$，应用 (34) 与 (35)，得

$$\theta_S=\begin{cases}\dfrac{e^{h_1}}{e^{h_1}+e^{h_2}}, & T>T_C\\ \dfrac{e^{h_3}}{e^{h_3}+e^{h_4}}, & T\leqslant T_C\end{cases} \tag{36}$$

$$\theta_C=\begin{cases}1, & T>T_C\\ 0, & T\leqslant T_C\end{cases} \tag{37}$$

(36) 与 (37) 就说明了变构现象的S-型曲线是热力学极限条件下、一阶相变中的半连续性的反映，因而寡聚蛋白结合配位体分子的协同性可视为一阶相变的类似。θ_S 与 θ_C 过渡到配位体浓度的依赖性是很容易的。在[2]中已表明：$e^{h_3}/e^{h_4}=K_uS$, $e^{h_2}/e^{h_4}=K_t$, $e^{h_1}/e^{h_4}=K_tK_SS$,

其中 K_u, K_t, K_S 皆常数，s 是配位体浓度，在临界点 $h_i^* = \frac{\epsilon_i^*}{KT_C}$ $(i = 1, 2, 3, 4)$，有 $h_3^* - h_4^* = \ln K_u s^*$，$h_2^* - h_4^* = \ln K_t$，$h_1^* - h_4^* = \ln K_t K_S S^*$，可见当 h_i^* 固定（T_C 也确定）时，s^* 亦确定，于是（36）式右边分母分子同除以 e^{h_2}（对 $T \leqslant T_C$ 除以 e^{h_4}）得

$$\theta_S = \begin{cases} \dfrac{K_u s}{1 + K_u S}, & S > S^* \text{（或} < S^*\text{）} \\ \dfrac{K_S S}{1 + K_S S}, & S > S^* \text{（或} > S^*\text{）} \end{cases} \tag{38}$$

这样（38）式说明，外参量的临界值不取温度 T_C 而取配位体分子浓度 S^* 亦是可以的，在引言中所提出的相变的类似性的观察全部得到证实。

参 考 文 献

[1] Huang, H. W.: *Collective Phenomena*, **2**, 119, 1976.

[2] 王宝翰：《生物化学与生物物理学报》，1977 年，第 9 期，第 277 页。

[3] Wilson, K. G. and Kogut, J.: Physics Reports 12C No. 2, 1974.

[4] Niemeijer, TH. & Voh Leeween, J. M. J.: *Physica*, **71**, 17, 1974.

[5] Monod, J. et al.: *J. Mol. Biol.*, **12**, 88, 1965.

[6] Mcshane, E. D. & Botts, T. A.: Real. Analysis, p. 94, D. Van Nostrand Co. Inc. Princeton, New Jersey, 1959.

化学反应系中的非平衡相变

王 宝 翰

（中国科学院生物物理研究所）

一、前 言

物理学内，存在着大量相变的例子，这些相变现象大多在平衡态下，当外参量改变时而发生，目前一般把相变现象分成二类：

（1）一阶相变　一般把热力学函数的一阶导数为半连续的相变称为一阶相变，典型现象是液-气相转变，这时，熵 $S = -\frac{\partial \mu}{2T}$，$\mu$ 为化学势，在某个临界温度 $T = T_c$，S 为半连续。

（2）二阶相变　典型例子是铁磁体的磁性转变。这时热力学函数的一阶导数在某个转变点连续，但二阶导数在转变点半连续，对铁磁体、热力学函数 G 的关于外场 H 的一阶导数为磁化强度 $M = -\frac{2G}{2H}$，二阶导数为磁化率 $x = \frac{2M}{2H}$，它在 $T = T_0$ 时为半连续。

相变是多粒子体系的粒子间相互作用表现的协同现象，因此自然界大量存在着相变现象。生物体系当然是一个多粒子体系，其中有一维体系，例如线型生物高分子；二维体系，例如生物膜，其相变现象从物理学与生物学角度都是很有趣的问题；三维体系等。而且生物体系往往是“超分子”（大分子小分子的结合）的凝聚体，必然有相变现象，且体现了重要的功能作用，这个复杂体系，加上开系与动力学的考虑，给统计物理学带来巨大的问题。

二、非平衡相变

在激光，参量振荡器或隧道二极管电路中，70 年代开始后，提出一些类似于平衡态相变的现象。例如在激光内，光子的平均数 n 与阈值的关系如图 1，超过阈值 F_c 时，光子数猛然上升。在铁磁体中，磁化强度 M 与温度 T 的关系见图 2，其特征是 M 在某个临界温度 T_c 突然消失，而激光是在“泵”的某个阈值突然发生，因此激光是类似于二阶相变的，由于在很多非平衡系统中发现很多类似相变的现象，故 H. Haken[1] 把它们统称为非平衡相变。

非平衡相变已出现在很多不同的学科领域